

06

## Деформационный рельеф и энергия границ зерен в керамике на основе диоксида циркония в зоне локального тетрагонально-моноклинного превращения

© Т.В. Козлова, И.Н. Севостьянова, Г.В. Шляхова, С.П. Буюкова

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия  
E-mail: kozlovatv@ispm.su

Поступило в Редакцию 22 мая 2024 г.

В окончательной редакции 7 августа 2024 г.

Принято к публикации 7 августа 2024 г.

С помощью атомно-силовой микроскопии исследовано локальное тетрагонально-моноклинное превращение под нагрузкой в керамике  $ZrO_2$  с разным размером зерна вблизи зоны распространения трещины от отпечатка Виккерса. Показано, что увеличение температуры спекания и времени выдержки образцов керамики приводит к снижению энергии границ зерен. Установлено, что локальное тетрагонально-моноклинное превращение и образование самоаккомодирующих вариантных пар мартенситного типа приводят к снижению энергии границ зерен и релаксации напряжений.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, атомно-силовая микроскопия, тетрагонально-моноклинное превращение под нагрузкой, энергия границ зерен.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.01.59513.20000

Диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия в тетрагональной фазе (Y-TZP), обладает уникальным механизмом увеличения вязкости разрушения, когда тетрагональная ( $t$ ) фаза в полях внутренних напряжений превращается в моноклинную ( $m$ ) [1–3]. Мартенситное превращение  $t \rightarrow m$  в Y-TZP сопровождается положительным объемным дилатационным эффектом 3–4% и величиной сдвиговой деформации  $\sim 10\%$  [2], при этом сжимающие напряжения в зоне мартенситного превращения  $t \rightarrow m$  препятствуют распространению трещины и приводят к упрочнению керамики [2,3].

Перспективным методом исследования мартенситного рельефа на поверхности керамики Y-TZP, возникающего в результате превращения  $t \rightarrow m$ , является атомно-силовая микроскопия (АСМ) [4–7], позволяющая изучать особенности структуры в трехмерном представлении с высоким вертикальным и латеральным разрешением.

Способность к трансформационному мартенситному превращению в Y-TZP напрямую связана с размером зерна [8,9]. Ранее в работе [10] с помощью метода АСМ был исследован деформационный рельеф в Y-TZP вдоль распространения трещины, инициированной пирамидой Виккерса. Было показано, что формирование рельефа вблизи зоны распространения трещины вызвано превращением  $t \rightarrow m$ . При этом средняя высота и ширина деформационного рельефа увеличиваются с ростом размера зерна. Исследование было проведено на полированной поверхности образцов Y-TZP, что не дает возможности различать особенности превращения в отдельных зернах. Анализ АСМ-изображений после термического травления границ зерен керамики позво-

лит получить дополнительную информацию о топологии поверхности зерен и энергии их границ.

Целью настоящей работы является исследование топологии поверхности и энергии межзеренных границ в зоне локального превращения  $t \rightarrow m$  в керамике с разным размером зерна с использованием метода АСМ.

В качестве объекта исследования использовалась керамика  $ZrO_2-5.5 \text{ wt.}\% Y_2O_3$ , стабилизированная в тетрагональной модификации. Керамика с различным размером зерна была получена путем варьирования температуры и времени изотермической выдержки при спекании. Спекание при температуре  $1500^\circ\text{C}$  в течение 1, 3 и 5 h привело к формированию структуры со средними размерами зерен 0.55, 0.7 и  $0.8 \mu\text{m}$  соответственно. Увеличение температуры спекания до  $1600^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение 1, 3, 5 h способствует росту средних размеров зерна до 0.9, 1.1 и  $1.55 \mu\text{m}$  соответственно. Скорость нагрева и охлаждения составляла  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ . Плотность образцов в различных режимах спекания, рассчитанная гидростатическим методом, составляла  $98 \pm 1\%$  от теоретической. Для выявления границ зерен керамики проводилось термическое травление полированной поверхности образцов в воздушной печи при температуре  $1500^\circ\text{C}$  и времени выдержки 25 min. Индентирование полированных поверхностей образцов проводилось на твердомере „Супер-Виккерс“ при нагрузке 100 N с выдержкой 15 s.

Исследование рельефа вблизи угла отпечатка Виккерса и зоны распространения трещины осуществлялось на атомно-силовом микроскопе Solver PRO-47H. АСМ-анализ поверхности керамики проводился в двух режимах: контактный метод рассогласования и полуконтактный метод „отображение фазы“. Формирование

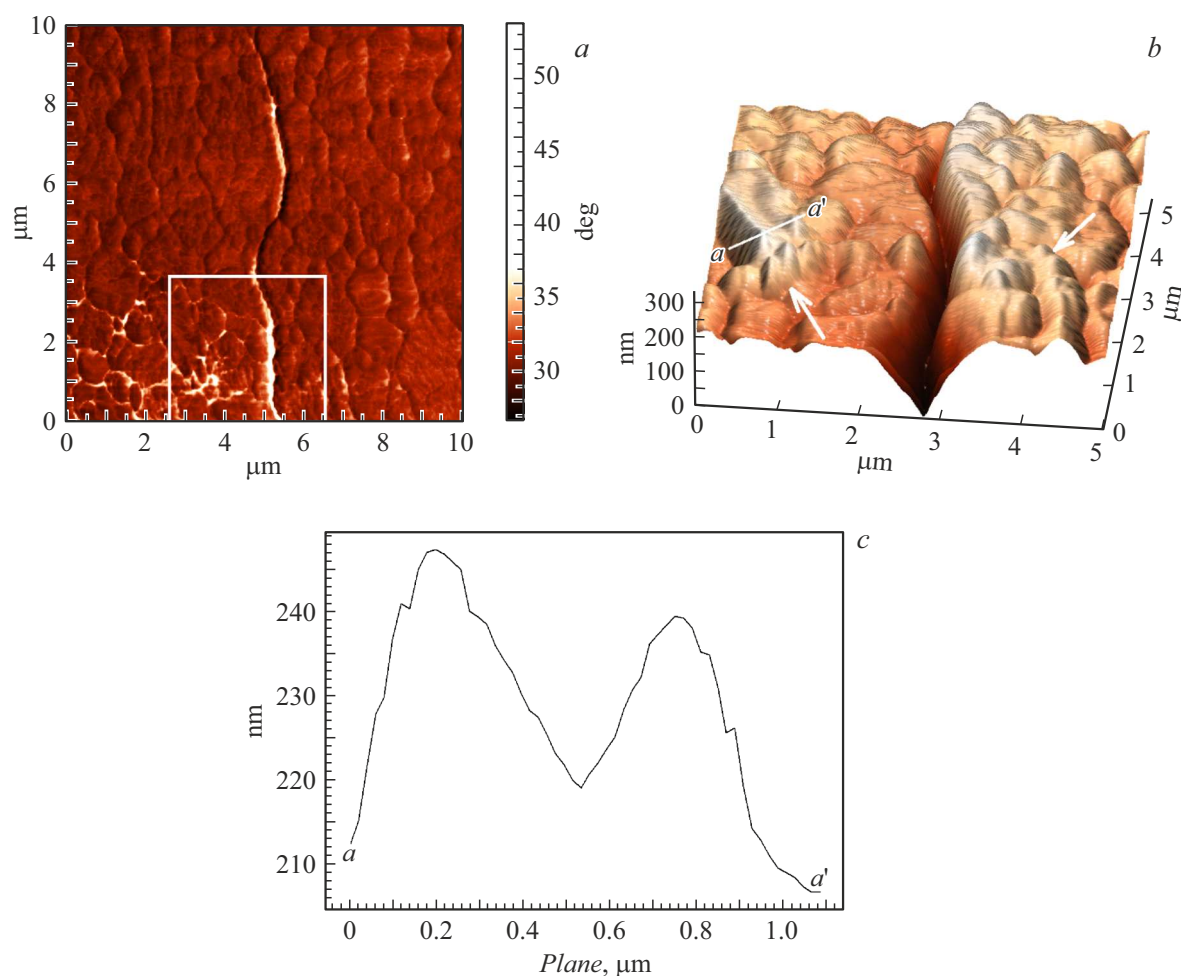


**Рис. 1.** *a* — АСМ-изображение поверхности образцов Y-TZP со средним размером зерна  $d = 1.55 \mu\text{m}$ , полученное в режиме фазового контраста; *b* — 3D-изображение топологии поверхности области, выделенной на фрагменте *a*; *c* — профиль поперечного сечения *a*–*a'*.

изображения в режиме „отображение фазы“ определяется суммарным взаимодействием силы упругости в момент соприкосновения и силами Ван-дер-Ваальса [11]. При этом изменения запаздывания фазы отражают локальные изменения упругих модулей на поверхности образца.

Энергия границ зерен рассчитывалась по трехмерным АСМ-изображениям ( $10 \times 10 \mu\text{m}$ ) путем измерения двугранного угла канавки, сформированной между зернами в результате термического травления. Методика измерения впервые была предложена в работе Маллинса [12] и основана на равновесии сил натяжения на границе зерна:

$$\gamma = \frac{\gamma_b}{\gamma_s} = 2 \cos \frac{\psi}{2}, \quad (1)$$

где  $\gamma$  — относительная энергия границы,  $\gamma_b$  и  $\gamma_s$  — энергии границы и поверхности соответственно,  $\psi$  — двугранный угол у основания канавки термического травления.

Ранее в работе [10] с помощью анализа профилей АСМ было показано, что деформационный

рельеф вблизи угла отпечатка пирамиды Виккерса и вдоль распространения трещины в  $\text{ZrO}_2\text{—}5.5 \text{ wt.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$  формируется во всех образцах вне зависимости от размера зерна. Однако наиболее широкие области трансформированной структуры с высоким деформационным рельефом наблюдаются в образцах с максимальным размером зерна  $d = 1.55 \mu\text{m}$ . Поэтому с целью подробного АСМ-исследования особенностей превращения  $t \rightarrow m$  в керамике под нагрузкой выбран образец с максимальным размером зерна.

На рис. 1 показаны АСМ-изображения структуры Y-TZP со средним размером зерна  $1.55 \mu\text{m}$  вблизи угла отпечатка и зоны распространения трещины. Зона индентирования находится в нижней части изображения. В режиме фазового контраста (рис. 1, *a*) видны светлые области вблизи угла отпечатка, вдоль трещины, на границах зерен и в тройных стыках. Для образцов керамики с  $d = 0.55\text{—}1.10 \mu\text{m}$  характерны более узкие области измененного фазового контраста, чем в случае образцов с  $d = 1.55 \mu\text{m}$ .

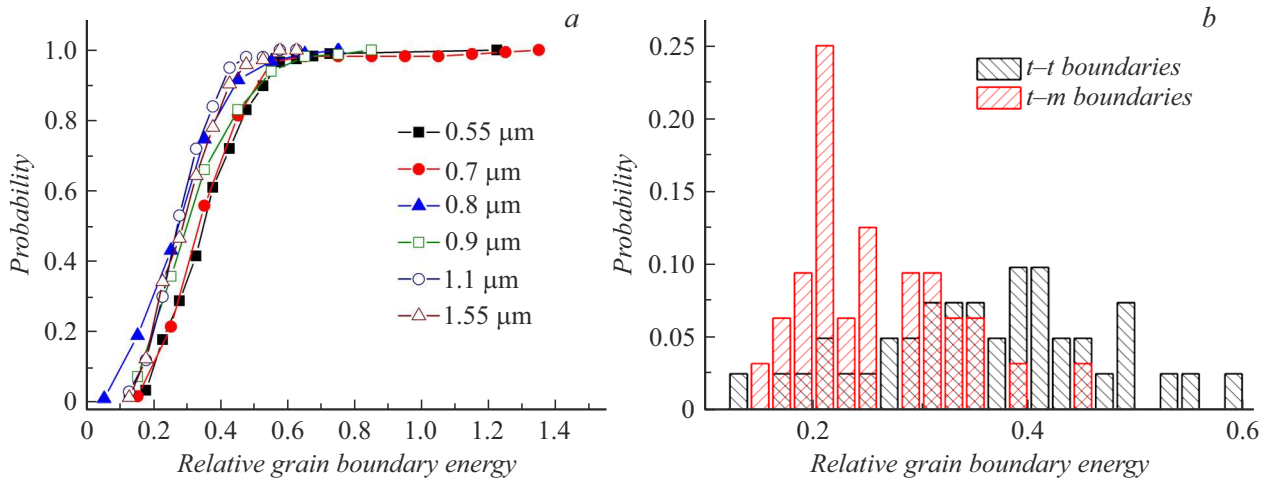


**Рис. 2.** *a* — относительная энергия границ зерен в керамике Y-TZP после спекания при различных режимах; *b* — гистограмма распределения энергии межфазных  $t-m$ — и однофазных  $t-t$ —границ.

Для детального анализа топологии поверхности керамики область, выделенная светлой рамкой на рис. 1, *a*, представлена в виде трехмерного АСМ-изображения на рис. 1, *b*. Видно, что вдоль пути распространения трещины и в отдельных благоприятно ориентированных зернах вблизи нее формируется  $N$ -образный деформационный рельеф, характерный для бездиффузионного мартенситного превращения. Профиль  $a-a'$  трансформированного зерна показан на рис. 1, *c*. Подобные структуры наблюдали в [1] в диоксиде циркония, стабилизированного цезием. Авторы показали, что высокие напряжения, формирующиеся в вершине трещины, способствуют превращению  $t \rightarrow m$ , причем в первую очередь это происходит для благоприятно ориентированных зерен, подвергшихся наибольшему растягивающим напряжениям, кристаллографическая ось  $c$  которых перпендикулярна сканируемой поверхности. Пока трещина неподвижна, в ее окрестностях нарастают напряжения. Как только эти напряжения становятся достаточно высокими, запускается превращение  $t \rightarrow m$  в этих зонах, поглощающее часть напряжений [1].

На 3D-изображении (рис. 1, *b*) показано, что в тройных стыках и на границах зерен в зоне измененного фазового контраста формируется рельеф, характерный для инвариантной плоской деформации, в форме самоаккомодирующих вариантных пар — подъемов поверхности, связанных с объемным дилатационным эффектом (отмечены стрелками). Согласно [13], появление самоаккомодирующих вариантных пар напрямую связано с микро- и макроскопическими эффектами локальных сдвигов и напряжений, возникающих в результате превращения  $t \rightarrow m$ . Остаточные напряжения, возникающие в результате механического воздействия на материал, концентрируются в границах зерен и тройных стыках, которые выступают в качестве предпочтительных центров образования мартенсита.

На рис. 2, *a* представлены интегральные функции распределения (ИФР) энергии границ в керамиках с разным размером зерна. Видно, что доля низкоэнергетических границ ( $\gamma < 0.5$ ) для всех состояний составляет более 80%. Различия между наборами данных, характерными для различных условий спекания, наблюдаются только в высокоэнергетической области. ИФР энергии границ зерен для образцов со средними размерами зерен  $\langle d \rangle = 0.55$  и  $0.7 \mu\text{m}$  смещаются в сторону больших значений. Это свидетельствует о том, что в структуре керамики после спекания при меньшей температуре остаются высокоэнергетические границы ( $\gamma = 1-1.5$ ). Увеличение температуры спекания и времени выдержки образцов приводит к сужению интервала энергий на ИФР до  $\gamma = 0.08-1.0$ . Это главным образом связано с уменьшением энтропийного вклада в свободную энергию с увеличением температуры. Наблюдаемый рост зерен при увеличении температуры и времени выдержки образцов керамики приводит к уменьшению общей межфазной поверхности преимущественно за счет аннигиляции высокоэнергетических границ. Дополнительным фактором уменьшения энергии границ зерен при увеличении температуры спекания может быть увеличение концентрации иттрия в зернограницных областях, как показано в работе [14].

Отдельно следует рассмотреть вклад межфазных границ  $t \rightarrow m$  в распределение энергии. Наиболее наглядно межфазные границы выявлены на АСМ-изображениях керамики с размером зерна  $d = 1.55 \mu\text{m}$ . Вблизи угла отпечатка и в зоне распространения трещины были проведены локальные оценки энергии границ в областях с деформационным рельефом вдоль трещины (рис. 1, *b*) и областях, соответствующих светлым зонам в режиме фазового контраста, которые предположительно относятся к моноклинным зернам (рис. 1, *a*). Полученные оценки сопоставлялись с распределением энергии для однофазных границ  $t-t$  зерен, расположенных на уда-

лении от трещины. Видно (рис. 2, *b*), что дифференциальная функция распределения энергий, характерная для межфазных границ  $t-m$ , лежит в низкоэнергетической области ( $\gamma = 0.1-0.4$ ), а среднее значение энергии межфазных границ  $t-m$  в 2 раза ниже. Это свидетельствует о релаксации напряжений на границах зерен за счет локального превращения  $t \rightarrow m$  и образования самоаккомодирующих вариантных пар на границах зерен и в тройных стыках, т.е. изменение энергии границ зерен может косвенно свидетельствовать о прошедшем в структуре керамики превращении  $t \rightarrow m$ .

Таким образом, анализ 3D-изображений поверхности образцов Y-TZP после термического травления позволил выявить особенности образования деформационного рельефа в отдельных зернах вблизи отпечатка пирамиды Виккерса и вдоль распространения трещины, а также исследовать его локальные характеристики. Установлено, что в областях вдоль трещины и в отдельных благоприятно ориентированных зернах вблизи нее проходит превращение  $t \rightarrow m$ . Показано, что формирование структур мартенситного типа наблюдается в областях максимальных напряжений, а именно на границах зерен и в тройных стыках. Установлено, что снижение энергии границ зерен может служить индикатором прошедшего превращения  $t \rightarrow m$  в структуре керамики.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН (FWRW-2021-0009 и FWRW-2021-0011).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] J. Chevalier, L. Gremillard, A.V. Virkar, D.R. Clarke, J. Am. Chem. Soc., **92** (9), 1901 (2009). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x
- [2] M. Trunec, Ceram. Silik., **52** (3), 165 (2008). [https://www.ceramics-silikaty.cz/2008/pdf/2008\\_03\\_165.pdf](https://www.ceramics-silikaty.cz/2008/pdf/2008_03_165.pdf)
- [3] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle, J. Am. Ceram. Soc., **83** (3), 461 (2000). DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x
- [4] S. Deville, G. Guénin, J. Chevalier, Acta Mater., **52** (19), 5709 (2004). DOI: 10.1016/j.actamat.2004.08.036
- [5] M. Mamivand, M.A. Zaeem, H. El Kadiri, Acta Mater., **87**, 45 (2015). DOI: 10.1016/j.actamat.2014.12.036
- [6] H. Tsubakino, Y. Kuroda, M. Niibe, J. Am. Ceram. Soc., **82** (10), 2921 (1999). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02180.x
- [7] X.Y. Chen, X.H. Zheng, H.S. Fang, H.Z. Shi, X.F. Wang, H.M. Chen, J. Mater. Sci. Lett., **21**, 415 (2002).
- [8] M. Trunec, Z. Chlup, Scripta Mater., **61** (1), 56 (2009). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2009.03.019
- [9] I.R. Crystal, Ch.A. Schuh, Acta Mater., **209**, 116789 (2021). DOI: 10.1016/j.actamat.2021.116789
- [10] Т.Ю. Саблина, И.Н. Севостьянова, Г.В. Шляхова, Изв. вузов. Физика, № 4, 46 (2022). DOI: 10.17223/00213411/65/4/46 [T.Y. Sablina, I.N. Sevostyanova, G.V. Shlyakhova, Russ. Phys. J., **65** (4), 635 (2022). DOI: 10.1007/s11182-022-02679].
- [11] <https://www.parksystems.com>
- [12] W.W. Mullins, Acta Met., **6** (6), 414 (1958). DOI: 10.1016/0001-6160(58)90020-8
- [13] S. Deville, H. El Attaoui, J. Chevalier, J. Eur. Ceram. Soc., **25** (13), 3089 (2005). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.07.029
- [14] K. Matsui, N. Ohmichi, M. Ohgai, H. Yoshida, Y. Ikuhara, J. Ceram. Soc. Jpn., **114** (1327), 230 (2006). DOI: 10.2109/jcersj.114.230